

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
26 septembre 2002 (26.09.2002)

PCT

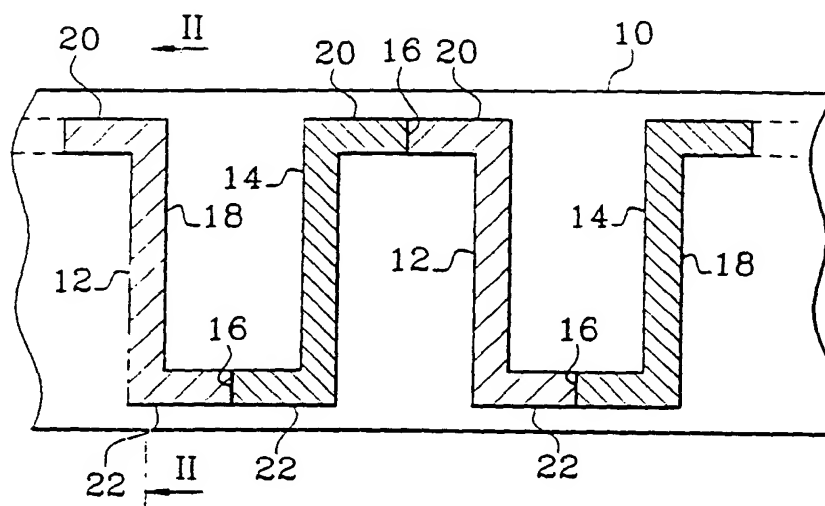
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/075822 A1**

- (51) Classification internationale des brevets : **H01L 35/08, 35/22**
- (21) Numéro de la demande internationale : **PCT/FR02/00918**
- (22) Date de dépôt international : 14 mars 2002 (14.03.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
01/03719 16 mars 2001 (16.03.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf l'US) : **INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE** (FR/FR); 1 et 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
- (72) Inventeur : **SERRAS, Edouard** (FR/FR); 38 bis, boulevard d'Argenson, F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR).
- (73) Inventeurs et Inventeurs/Déposants (pour l'US seulement) : **GAILLARD, Jean-Marie** (FR/FR); 29 ter, rue du 19 Mars 1962, F-87100 Limoges (FR). **FLAMENT, Patrick** (FR/FR); 37, allée de la Forêt, F-78610 Auflargis (FR).
- (74) Mandataires : **RAMEY, Daniel** etc.; Ernest Gutmann - Yves Plasseraud S.A., 3, rue Chauveau-Lagarde, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: THERMOELECTRIC GENERATOR AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Titre : GENERATEUR THERMOELECTRIQUE ET SES PROCÉDES DE FABRICATION



(57) Abstract: A thermoelectric generator comprising a plurality of semi-conductor elements (12, 14) of type n and type p alternately disposed and connected at the ends thereof to form a plurality of thermocouples (16) on two opposite faces of the generator, said elements (12, 14) being thin polycrystalline semi-conductor ceramic layers deposited on a microporous support (10) by means of serigraphy and fixed to said support by sintering.

(57) Abrégé : Générateur thermoélectrique comprenant une pluralité d'éléments semi-conducteurs (12, 14) de type n et de type p disposés en alternance et reliés à leurs extrémités pour former une pluralité de thermocouples (16) sur deux faces opposées du générateur, les éléments (12, 14) étant des couches minces de céramiques semi-conductrices polycristallines déposées par sérigraphie sur un support (10) en céramique microporeuse et fixées à ce support par frittage.



WO 02/075822 A1



MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régionaux) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

## GENERATEUR THERMOELECTRIQUE ET SES PROCEDES DE FABRICATION

La présente invention concerne un générateur  
5 thermoélectrique à semi-conducteurs et des procédés  
de fabrication de ce générateur.

Il est connu depuis longtemps de former des  
thermocouples en réunissant à leurs extrémités, en  
général par soudure, des fils électroconducteurs de  
10 deux natures différentes et de relier en série un  
grand nombre de thermocouples dont les jonctions se  
trouvent alternativement d'un côté et de l'autre de  
l'ensemble de fils. Par chauffage des jonctions  
situées d'un côté et/ou par refroidissement des  
15 jonctions situées de l'autre côté, on génère aux  
bornes de l'ensemble de thermocouples une force  
électromotrice qui dépend, entre autres, de la  
différence de température entre les jonctions chaudes  
et les jonctions froides et du nombre de ces  
20 jonctions. La puissance électrique produite par ce  
générateur pour l'alimentation d'une charge varie  
comme le carré de la force électromotrice et comme  
l'inverse du carré de la résistance interne du  
générateur, c'est-à-dire de la résistance électrique  
25 de l'ensemble des thermocouples.

Le flux thermique qui passe à travers le  
générateur des jonctions chaudes vers les jonctions  
froides peut être plus ou moins important, en  
fonction de la conductivité thermique des  
30 thermocouples et de celle du matériau qui les entoure  
et les protège, des surfaces de captation ou de  
dissipation de chaleur associées aux jonctions  
chaudes et aux jonctions froides, etc. Lorsque l'on  
veut réduire ce flux thermique, conserver une  
35 différence de température élevée entre les jonctions

chaudes et les jonctions froides et conserver ou augmenter la puissance électrique utile produite, on ne peut se contenter de réduire la section des fils électro-conducteurs formant les thermocouples, car  
5 cela se traduirait par une augmentation de la résistance électrique interne du générateur et par une diminution de la puissance électrique utile produite.

On a donc cherché à utiliser des matériaux ayant  
10 une conductivité thermique inférieure à celle des fils métalliques des thermocouples et on a notamment proposé de les remplacer par des éléments semi-conducteurs de type p et de type n, qui sont reliés entre eux à leurs extrémités pour former un ensemble  
15 de thermocouples connectés en série. Ces thermocouples à semi-conducteurs ont un pouvoir thermoélectrique nettement supérieur à celui des fils métalliques électroconducteurs, ce qui permet d'augmenter assez fortement le rendement et la  
20 puissance électrique utile du générateur pour les mêmes conditions de différence de température entre les jonctions chaudes et les jonctions froides.

Toutefois, la plupart des générateurs connus à semi-conducteurs utilisent des composants qui sont  
25 coûteux et n'ont pu jusqu'à présent être fabriqués de façon rapide, fiable et économique.

Par le document EP-A-0.801.428, on connaît un générateur thermoélectrique comprenant des couches minces de céramiques semi-conductrices déposées sur  
30 un support diélectrique en céramique, telle par exemple qu'alumine, zircone, magnésie ou forsterite ayant des conductivités thermiques de l'ordre de 3 à  $7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , le support pouvant également être en métal. Dans un tel générateur, c'est le support qui  
35 détermine le flux thermique entre les jonctions

<chaudes et les jonctions froides des thermocouples, en raison de ses grandes surfaces d'échange avec la source chaude et avec la source froide, ces surfaces d'échange étant très supérieures à celles des couches minces des thermocouples. En raison de la conductivité thermique relativement élevée des céramiques utilisées pour le support et de ses grandes surfaces d'échange avec les sources chaude et froide, le flux thermique parasite par le support entre les jonctions chaudes et les jonctions froides des thermocouples est élevé en régime permanent, la différence de température entre ces jonctions devient faible et très inférieure à la différence de température entre les sources chaude et froide, et la force électromotrice produite par le générateur devient très faible et très inférieure à la valeur prévue.

La présente invention a notamment pour but d'apporter une solution simple, efficace et bon marché à ces problèmes.

Elle propose à cet effet un générateur thermoélectrique à semi-conducteurs comprenant une pluralité d'éléments semi-conducteurs de type n et de type p en couches minces disposés en alternance sur un support diélectrique en céramique et reliés deux à deux à leurs extrémités pour former une pluralité de thermocouples sur deux faces opposées du générateur, caractérisé en ce que lesdits éléments sont des céramiques semi-conductrices polycristallines et en ce que le support diélectrique est thermiquement isolant et est réalisé en céramique à structure microporeuse.

Le générateur selon l'invention présente un certain nombre d'avantages par rapport à la technique antérieure :

- les thermocouples sont en matériau semi-conducteur et ont un pouvoir thermoélectrique très supérieur à celui des thermocouples en fils métalliques électroconducteurs,

5       - les éléments semi-conducteurs du générateur sont des couches minces et peuvent être de faible longueur, ce qui permet de miniaturiser le générateur selon l'invention,

10       - les éléments semi-conducteurs sont des céramiques polycristallines bon marché, leurs prix étant généralement inférieurs à ceux des métaux et leur mise en oeuvre faisant appel à des techniques peu coûteuses, par exemple de sérigraphie, de coulage en bandes, d'imprégnation, etc.,

15       - la conductivité thermique de ces céramiques semi-conductrices polycristallines est très inférieure à celle des métaux,

20       - le support en céramique à structure microporeuse a une conductivité thermique très faible, inférieure à  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

25       Ce support est compatible avec les éléments semi-conducteurs utilisés et sa faible conductivité thermique garantit le maintien d'une différence de température maximale entre les jonctions chaudes et les jonctions froides en régime permanent.

30       Plusieurs générateurs selon l'invention peuvent être associés en série et/ou en parallèle pour l'alimentation d'une charge donnée. Par exemple, un générateur peut être formé d'une pluralité de supports précités portant des éléments semi-conducteurs en céramiques polycristallines, les éléments semi-conducteurs d'un support étant reliés en série entre eux et étant reliés en série ou en parallèle aux éléments semi-conducteurs d'un autre support.

35

Ces supports peuvent être par exemple en forme de cylindres, de bandes, de rondelles ou de demi-rondelles. Ils peuvent être plans ou avoir des formes gauches.

5 L'invention propose également un procédé de fabrication d'un générateur thermoélectrique du type précité, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à déposer des couches minces de céramiques semi-conductrices sur un support diélectrique en  
10 céramique microporeuse, puis à fritter les céramiques semi-conductrices par élévation de température pour les fixer sur le support.

Avantageusement, dans une première forme de réalisation, ce procédé consiste à former les couches  
15 minces précitées par dépôt par sérigraphie sur le support de suspensions de poudres de céramique semi-conductrice dans un liquide.

Ce dépôt par sérigraphie est rapide et relativement précis et bien adapté à des fabrications  
20 économiques en grande série.

Le frittage est ensuite réalisé de façon classique, par passage dans un four.

Dans une variante de réalisation, ce procédé consiste à déposer des poudres de céramiques semi-conductrices sur le support diélectrique, à utiliser  
25 un faisceau laser à balayage piloté pour simultanément fixer des motifs en céramiques semi-conductrices sur le support et fritter les céramiques semi-conductrices, puis à retirer du support l'excès  
30 de poudres de céramiques semi-conductrices.

On peut procéder de cette façon pour le dépôt et le frittage des céramiques semi-conductrices de type n et recommencer pour le dépôt et le frittage des céramiques semi-conductrices de type p.

Dans une autre variante de réalisation de l'invention, le support diélectrique est une bande textile imprégnée d'une suspension de céramique diélectrique, sur laquelle on dépose par sérigraphie des motifs en couches minces de céramiques semi-conductrices polycristallines, après quoi on enroule la bande sur elle-même et on place la bande enroulée dans un four pour fritter les céramiques et pour brûler la bande textile afin de donner une structure poreuse au support céramique.

Avantageusement, après enroulement de la bande et avant de la mettre dans un four, on forme sur une face d'extrémité de la bande enroulée des liaisons électriques entre des extrémités des motifs formés en céramiques semi-conductrices, ces liaisons étant réalisées par dépôt de matières conductrices telles que des encres ou des pâtes conductrices ou encore au moyen de brasures métalliques.

En variante, on peut former une bande de céramique diélectrique par coulée, puis déposer sur cette bande par sérigraphie des couches de céramiques semi-conductrices polycristallines.

Dans une autre variante, les couches minces de céramiques semi-conductrices polycristallines sont formées sur le support diélectrique par des moyens qui sont utilisés de façon classique pour la fabrication de circuits électroniques, tels par exemple que la déposition en phase vapeur (CVD ou Chemical Vapor Deposition en terminologie anglo-saxonne).

De façon générale, l'invention permet de réaliser des générateurs thermoélectriques qui sont susceptibles de fournir des puissances électriques utiles relativement élevées, qui sont utilisables avec des températures extrêmes, et qui sont



réalisables à bon marché par mise en oeuvre de techniques simples, rapides et économiques.

L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit, faite à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique partielle, à grand échelle, d'un élément d'un générateur selon l'invention ;

- la figure 2 est une vue en coupe selon la ligne II-II de la figure 1 ;

- la figure 3 est une vue correspondant à la figure 1 et représente une variante de réalisation ;

- la figure 4 est une vue schématique en coupe transversale d'un générateur selon l'invention ;

- la figure 5 est une vue de dessus du générateur de la figure 4 ;

- la figure 6 illustre schématiquement un procédé de fabrication d'un générateur selon l'invention ; et

- la figure 7 représente schématiquement un autre procédé de réalisation.

25

On se réfère d'abord aux figures 1 et 2, dans lesquelles on a représenté un composant d'un générateur thermoélectrique selon l'invention, ce composant comprenant un support 10 en matériau diélectrique et thermiquement isolant, tel que de préférence une plaquette de céramique à structure microporeuse, dont une face porte des éléments 12, 14 semi-conducteurs de type n et de type p respectivement, qui sont disposés en alternance et

30

reliés en série les uns aux autres pour former des thermocouples à leurs jonctions 16.

Dans l'exemple représenté, chaque élément 12, 14 comprend une barre rectiligne 18 qui s'étend transversalement par rapport à la direction longitudinale du support 10, et deux barres perpendiculaires 20, 22 à ses extrémités, ces deux barres étant orientées en sens inverse l'une de l'autre.

Chaque élément 12, 14 pourrait bien entendu avoir une forme différente, pour peu qu'il s'étende d'un bord transversal à l'autre du support 10. Ces éléments 12, 14 sont des couches minces de céramique semi-conductrices polycristallines à dopage de type n et dopage de type p respectivement, qui sont par exemple déposées par sérigraphie sur le support 10 et qui sont ensuite soumises à un traitement thermique de frittage, permettant de les solidifier et de les fixer sur le support 10.

Typiquement, les éléments semi-conducteurs 12, 14 ont une épaisseur inférieure à 2 millimètres, par exemple comprise entre 0,04 et 1 ou 2 millimètres, et des longueurs relativement variables, par exemple de quelques millimètres à quelques centimètres.

Les jonctions 16 qui sont formées entre les éléments semi-conducteurs 12, 14 sont alternativement d'un côté et de l'autre d'un axe longitudinal médian du support 10, pour former les jonctions chaudes et les jonctions froides respectivement des thermocouples.

On peut utiliser pour former ces éléments semi-conducteurs 12, 14, tous types de céramiques, c'est-à-dire tous les matériaux qui ne sont pas des métaux et des composés organiques, ces matériaux comprenant notamment les oxydes, les carbures, les nitrures, les

borures, les siliciures, ..., ainsi que tous les composés minéraux.

Ces céramiques sont dopées de façon appropriée pour former les éléments semi-conducteurs 12, 14, d'une façon connue de l'homme du métier. On peut  
5 utiliser par exemple des oxydes de fer dopés au nickel, au germanium, au zirconium, ..., des oxydes de chrome dopés au fer, des oxydes d'étain, des siliciures de fer, des siliciures de molybdène, des  
10 carbures de silicium ou de tungstène, des titanates, etc.

Tous ces matériaux ont des prix en général inférieurs à ceux des métaux.

Le support 10 est réalisable en toute céramique  
15 diélectrique microporeuse, par exemple du type utilisé pour la fabrication des circuits électroniques hybrides, c'est-à-dire en alumine frittée ou en nitrure d'aluminium par exemple, ou encore en stéatite, en cordiélite, en porcelaine,  
20 etc., qui sont moins coûteuses et ont des performances diélectriques moins bonnes que l'alumine frittée ou le nitrure d'aluminium, mais néanmoins suffisantes pour les tensions produites dans un générateur thermoélectrique.

25 La structure microporeuse de la céramique du support 10 réduit très fortement la conductivité thermique du support et diminue le flux thermique par conduction entre la face chaude et la face froide du générateur. L'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle à Limoges (France) a notamment développé  
30 des céramiques dont la dimension des pores ou des capillaires est d'environ 0,01-1µm, les pores occupant environ 70 à 80% du volume de la céramique. De telles céramiques ont des conductivités thermiques  
35 de l'ordre de 0,01 à 0,2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Si l'on utilise,

par exemple, une céramique microporeuse ayant une conductivité thermique de l'ordre de  $0,03 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  comme support des couches semi-conductrices, le flux thermique parasite passant par le support est réduit  
5 d'un facteur d'au moins 100 par rapport aux exemples de réalisation décrits dans le document EP-A-0801428 précité. Cela signifie, entre autres, que :

- pour obtenir la même force électromotrice que dans le document antérieur, le support du générateur  
10 selon l'invention peut avoir une épaisseur 100 fois plus faible, ce qui permet une miniaturisation du générateur,

- pour la même épaisseur de support, le flux thermique parasite est divisé par 100, la force  
15 électromotrice produite est augmentée de façon considérable, et on peut se dispenser de monter des radiateurs ou autres échangeurs de chaleur sur les faces chaude et froide du générateur.

L'invention prévoit donc d'utiliser pour le  
20 support des céramiques ayant une conductivité thermique inférieure à  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et de préférence inférieure ou égale à  $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  environ. Pour améliorer les propriétés mécaniques, ces céramiques peuvent avoir une structure composite granulaire  
25 (biphasée) ou une structure composite à base de fibres. De plus, les céramiques du support 10 et des éléments semi-conducteurs 12, 14 doivent être compatibles, pour que leur adhérence soit suffisante et que la diffusion chimique entre eux soit faible.  
30 Il est bien entendu possible de prévoir une barrière de diffusion, par exemple en zircone ou en zircon, entre le support 10 et les éléments semi-conducteurs 12,14, pour éviter tout risque de diffusion.

Par ailleurs, les matériaux du support et des  
35 éléments semi-conducteurs seront choisis pour avoir

des coefficients de dilatation thermique de préférence sensiblement identiques ou voisins, afin d'éviter des contraintes thermiques importantes dans les composants du générateur au cours de son utilisation.

Les céramiques semi-conductrices polycristallines utilisées pour former les éléments 12, 14 ont l'avantage d'avoir une résistivité électrique qui diminue avec la température. Grâce à cette caractéristique, la résistance électrique interne du générateur selon l'invention peut être relativement faible à température élevée.

Par ailleurs, et comme représenté schématiquement en figure 3, on peut donner aux éléments semi-conducteurs 12, 14 une géométrie qui contrebalance l'influence de l'augmentation de la résistivité électrique à basse température, en augmentant la section transversale des éléments semi-conducteurs 12, 14 du côté des jonctions froides c'est-à-dire du côté du bord supérieur du support 10 en figure 3.

Les figures 4 et 5 sont des vues schématiques d'un générateur comprenant plusieurs composants du type de ceux représentés aux figures 1 à 3, ces composants étant empilés de telle sorte que les éléments semi-conducteurs 12, 14 portés par un support 10 sont recouverts par un autre support 10 de même type et de même dimension. Le nombre de supports 10 est supérieur d'une unité à celui des composants, pour que les éléments semi-conducteurs de tous les composants soient recouverts par un support 10 diélectrique.

Lorsque cet empilage est réalisé, on peut former des liaisons électriques entre les éléments semi-conducteurs des différents composants. En

particulier, comme représenté aux figures 4 et 5, lorsque tous les éléments semi-conducteurs d'un composant sont reliés en série entre eux, on peut relier les éléments semi-conducteurs des différents composants en parallèle au moyen de deux bandes de liaison 24 de matière électroconductrice, qui sont posées sur la face d'extrémité de l'empilement comportant les jonctions froides et qui sont en contact avec celles-ci à une extrémité et à l'autre de l'ensemble des éléments semi-conducteurs portés par chaque composant.

Ces bandes de liaison 24 sont formées par exemple par dépôt par sérigraphie d'une encre électroconductrice, telle qu'une laque d'argent ou encore par une brasure métallique.

Ces bandes de liaison peuvent être prolongées pour former des bornes de liaison à un circuit électrique.

Comme indiqué ci-dessus, les composants d'un générateur thermoélectrique sont formés par dépôt par sérigraphie des éléments semi-conducteurs 12, 14 sur un support 10 en céramique diélectrique, puis par frittage.

Un autre procédé de fabrication est illustré schématiquement en figure 6.

Il consiste pour l'essentiel à imprégner une bande textile 30 d'un type quelconque, d'une suspension de céramique diélectrique (appelée barbotine) en faisant passer la bande textile 30 dans une cuve ou dans un bac 32 contenant une suspension 34 de céramique diélectrique, la bande textile imprégnée de barbotine qui sort du bac 32 étant éventuellement séchée partiellement pour avoir une consistance plastique. Des motifs en céramiques semi-conductrices polycristallines sont ensuite formés par

sérigraphie sur la face supérieure de la bande textile 30, au moyen des écrans rotatifs 36. On utilise pour cela des encres sérigraphiques contenant une suspension de céramiques semi-conductrices polycristallines en poudre.

Un premier écran rotatif 36 permet de former les éléments semi-conducteurs 12 de type n sur la face supérieure de la bande textile 30, puis un second écran rotatif 36 permet de former les éléments semi-conducteurs 14 de type p sur cette bande textile 30, les éléments 12, 14 étant réunis entre eux à leurs extrémités pour former les jonctions précitées.

Des bandes de liaison peuvent également être formées par sérigraphie sur la bande 30 du côté des jonction froides. Ensuite, on enroule la bande 30 sur elle-même comme représenté en 38. Des bandes de liaison en parallèle de différents ensembles d'éléments semi-conducteurs peuvent alors être formées sur la face d'extrémité de la bobine qui porte les jonctions froides, par dépôt d'une encre conductrice ou par une brasure métallique.

La bande enroulée est ensuite placée dans un four pour le frittage. Au cours de ce frittage, la bande textile 30 brûle et améliore la résistance thermique de la couche diélectrique par création d'une porosité correspondant au volume occupé par les fils textiles. Le générateur ainsi obtenu a alors une forme générale cylindrique.

En variante, on peut former une bande de matière diélectrique par une technique de coulage. Après séchage partiel, les éléments semi-conducteurs sont déposés sur cette bande par sérigraphie au moyen d'écrans plats.

En figure 7, on a représenté schématiquement un autre procédé de fabrication d'un générateur selon

l'invention, qui met en oeuvre une technique décrite dans le document W099/29519. Cette technique consiste à déposer sur un support 10 en céramique diélectrique une couche 40 d'une céramique semi-conductrice polycristalline en poudre, au moyen d'un dispositif approprié 42, puis à former sur le support 10 un motif correspondant aux éléments semi-conducteurs 12 (ou 14) précités et à simultanément fritter ce motif au moyen d'un faisceau laser 44 dont on peut piloter le balayage à vitesse relativement élevée selon deux axes perpendiculaires. Ensuite, un dispositif approprié 46 permet de retirer la poudre céramique semi-conductrice en excès, en laissant sur la surface du support 10 les éléments semi-conducteurs 12 (ou 14) précités. On procède donc de cette façon, une fois avec de la poudre de céramique semi-conductrice de type n et une fois avec de la poudre de céramique semi-conductrice de type p.

On peut également utiliser des procédés classiques de fabrication de composants électroniques hybrides, tels que la déposition en phase vapeur (CVD) pour former les couches minces semi-conductrices sur le support 10.



## REVENDEICATIONS

1 - Générateur thermoélectrique comprenant une pluralité d'éléments semi-conducteurs (12, 14) de type n et de type p en couches minces disposés en alternance sur un support diélectrique en céramique (10) et reliés deux à deux à leurs extrémités pour former une pluralité de thermocouples (16), caractérisé en ce que lesdits éléments (12, 14) sont des céramiques semi-conductrices polycristallines et en ce que le support diélectrique (10) est thermiquement isolant et réalisé en céramique microporeuse.

2 - Générateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support (10) a une conductivité thermique inférieure à  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

3 - Générateur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les céramiques semi-conductrices ont des épaisseurs inférieures à 2 millimètres et par exemple comprises entre 0,04 et 1 ou 2 millimètres environ.

4 - Générateur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les céramiques semi-conductrices sont frittées sur le support (10).

5 - Générateur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les éléments semi-conducteurs (12, 14) déposés sur le support (10) sont reliés en série et/ou en parallèle.

6 - Générateur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une

pluralité de supports (10) superposés portant des éléments semi-conducteurs (12, 14), les éléments semi-conducteurs d'un support (10) étant reliés en série entre eux et étant reliés en série ou en parallèle aux éléments semi-conducteurs (12, 14) d'un autre support (10).

7 - Générateur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les supports (10) sont en forme de bandes, de cylindres, de rondelles ou de demi-rondelles.

8 - Procédé de fabrication d'un générateur thermoélectrique à semi-conducteurs du type décrit dans l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer des couches minces de céramiques semi-conductrices polycristallines (12, 14) sur un support diélectrique (10) en céramique microporeuse, puis à fritter les céramiques semi-conductrices (12, 14) par élévation de température pour les fixer sur le support (10).

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il consiste à former les couches minces par dépôt par sérigraphie sur le support (10) d'une suspension de poudre de céramique semi-conductrice dans un liquide.

10 - Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le frittage est réalisé par passage du support diélectrique (10) dans un four.

11 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer des poudres de céramiques semi-conductrices sur le

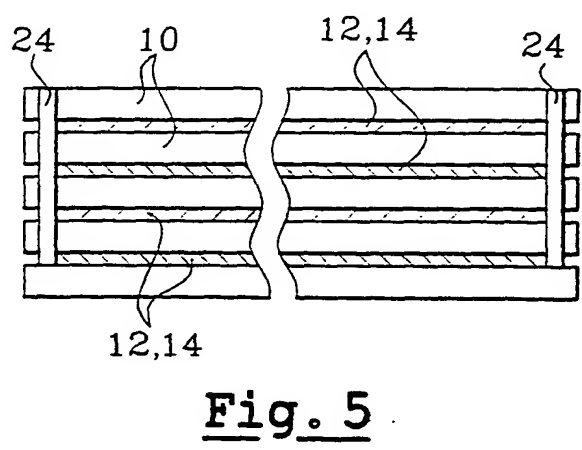
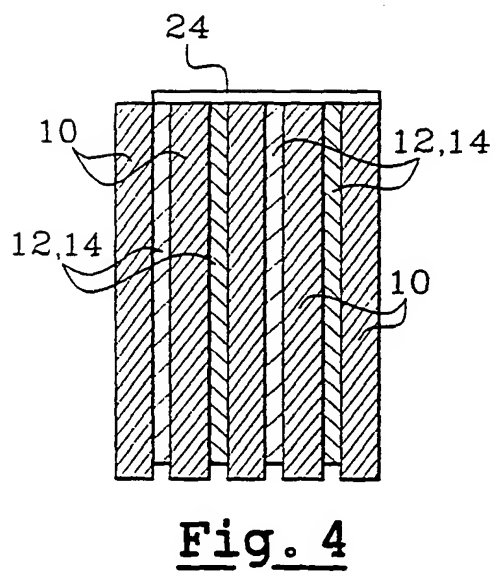
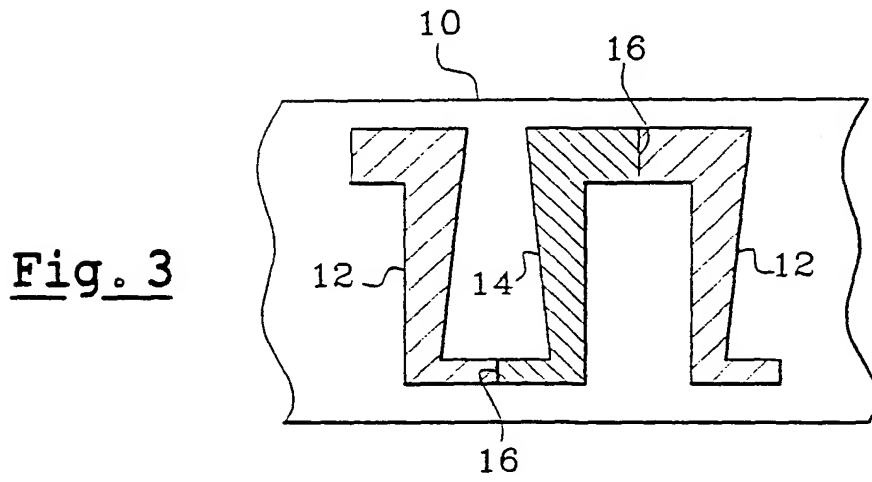
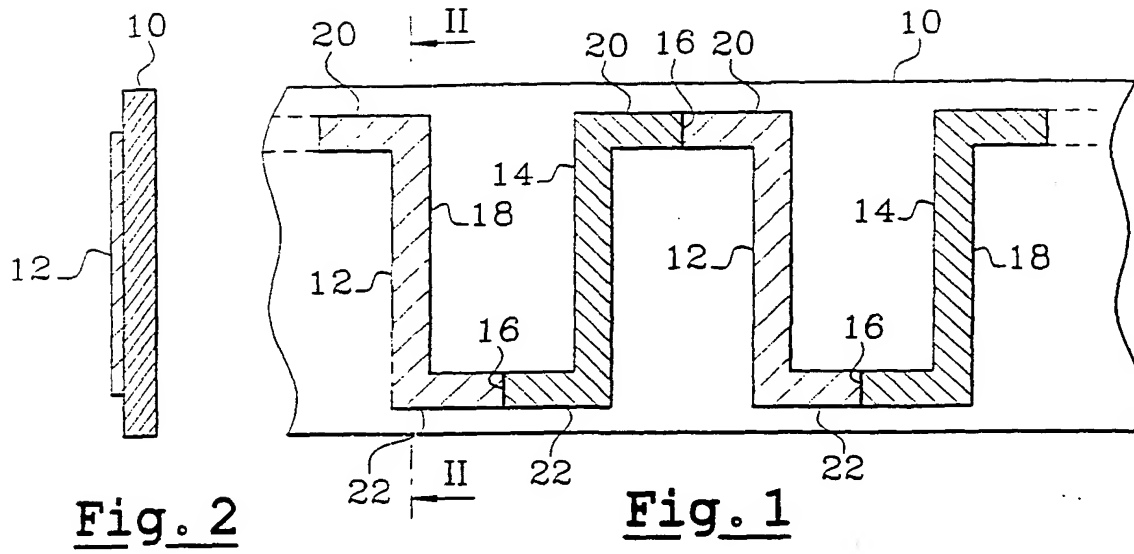
support diélectrique, à utiliser un faisceau laser (42) à balayage piloté pour simultanément fixer un motif en céramiques semi-conductrices sur le support (10) et pour fritter les céramiques semi-conductrices de ce motif, puis à retirer du support (10) l'excès de poudres de céramiques semi-conductrices.

12 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le support diélectrique est une bande textile (30) imprégnée d'une suspension de céramique diélectrique (34), sur laquelle on dépose par sérigraphie des motifs (12, 14) de céramiques semi-conductrices polycristallines, après quoi on enroule la bande (30) sur elle-même et on place la bande enroulée (38) dans un four pour fritter les céramiques et pour brûler la bande textile (30) afin de donner une structure poreuse au support céramique.

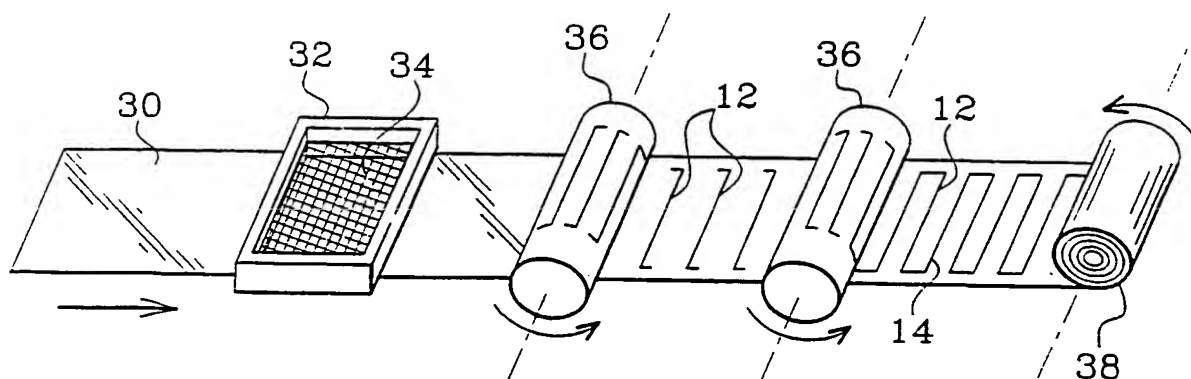
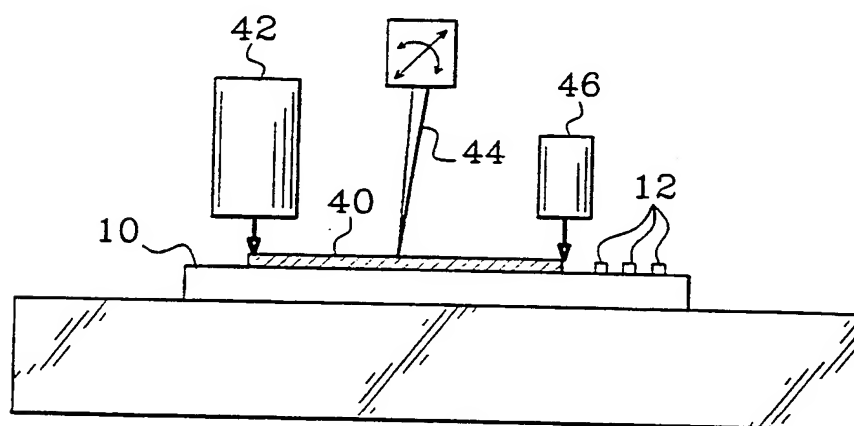
13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'après enroulement de la bande et avant passage de la bande enroulée (38) dans un four, on forme sur une face d'extrémité de la bande enroulée des liaisons entre des extrémités des motifs (12, 14) en céramiques semi-conductrices, ces liaisons étant réalisées par dépôt de matières conductrices telles que des encres ou des pâtes conductrices ou par des brasures métalliques.

14 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il consiste à former les couches minces de céramiques semi-conductrices (12, 14) sur le support diélectrique (10) par des moyens utilisés pour la fabrication de circuits électroniques, tels par exemple que la déposition en phase vapeur.

1/2



2/2

Fig. 6Fig. 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 02/00918

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L35/08 H01L35/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 801 428 A (TECHNOVA INC) 15 October 1997 (1997-10-15) page 2, line 26 - line 30 page 3, line 11 - line 15 page 4, line 9 - line 14	1, 3-5, 8, 10, 14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 166 (E-0911), 30 March 1990 (1990-03-30) - & JP 02 021675 A (MURATA MFG CO LTD), 24 January 1990 (1990-01-24) abstract --- -/-	1, 3-5, 8, 10, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2002

Date of mailing of the international search report

09/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ahlstedt, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCI/FR 02/00918

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 095 (E-0892), 21 February 1990 (1990-02-21) -& JP 01 300574 A (SEIKO INSTR & ELECTRON LTD), 5 December 1989 (1989-12-05) abstract -----	1,6,8-10
A	US 2 694 098 A (LEINS OSCAR J) 9 November 1954 (1954-11-09) column 1, line 52 - line 60 column 2, line 61 - line 68 -----	1,5,7-9, 14
A	US 3 740 273 A (ADLER K ET AL) 19 June 1973 (1973-06-19) column 1, line 42 - line 48 column 2, line 3 - line 8 -----	7,12,13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 263 (E-0938), 7 June 1990 (1990-06-07) -& JP 02 081462 A (HITACHI LTD), 22 March 1990 (1990-03-22) abstract -----	12,13
A	US 3 424 890 A (RUYVEN LODEWIJK J VAN) 28 January 1969 (1969-01-28) column 3, line 9 - line 28 -----	11
A	DE 297 23 309 U (DTS. GESELLSCHAFT ZUR FERTIGUNG VON DÜNNSCHICHT THERMOGENERATOR-SYSTEM) 22 October 1998 (1998-10-22) claim 1 -----	6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/FR 02/00918

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0801428	A	15-10-1997	JP 9186368 A	15-07-1997
			EP 0801428 A1	15-10-1997
			US 5864087 A	26-01-1999
			WO 9716856 A1	09-05-1997
JP 02021675	A	24-01-1990	NONE	
JP 01300574	A	05-12-1989	NONE	
US 2694098	A	09-11-1954	NONE	
US 3740273	A	19-06-1973	CH 502677 A	31-01-1971
			CH 512809 A	15-09-1971
			AT 292089 B	15-07-1971
			BE 745120 A1	01-07-1970
			DE 2002197 A1	13-08-1970
			ES 376043 A1	16-04-1973
			FR 2030215 A5	30-10-1970
			GB 1290655 A	27-09-1972
			IL 33751 A	14-01-1974
			LU 60270 A1	01-04-1970
			NL 7001105 A	04-08-1970
JP 02081462	A	22-03-1990	NONE	
US 3424890	A	28-01-1969	NL 6413441 A	20-05-1966
			DE 1540991 A1	19-02-1970
			FR 1454374 A	23-12-1966
			GB 1051397 A	
			JP 48025816 B	01-08-1973
DE 29723309	U	10-09-1998	DE 29723309 U1	10-09-1998



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D<sub>1</sub> e Internationale No  
PCT/FR 02/00918

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 H01L35/08 H01L35/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 801 428 A (TECHNOVA INC) 15 octobre 1997 (1997-10-15) page 2, ligne 26 - ligne 30 page 3, ligne 11 - ligne 15 page 4, ligne 9 - ligne 14 ---	1, 3-5, 8, 10, 14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 166 (E-0911), 30 mars 1990 (1990-03-30) -& JP 02 021675 A (MURATA MFG CO LTD), 24 janvier 1990 (1990-01-24) abrégé --- -/--	1, 3-5, 8, 10, 14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 août 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/08/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ahlstedt, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D: de Internationale No  
PC1/FR 02/00918

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	nc. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 095 (E-0892), 21 février 1990 (1990-02-21) -& JP 01 300574 A (SEIKO INSTR & ELECTRON LTD), 5 décembre 1989 (1989-12-05) abrégé	1,6,8-10
A	US 2 694 098 A (LEINS OSCAR J) 9 novembre 1954 (1954-11-09) colonne 1, ligne 52 - ligne 60 colonne 2, ligne 61 - ligne 68	1,5,7-9, 14
A	US 3 740 273 A (ADLER K ET AL) 19 juin 1973 (1973-06-19) colonne 1, ligne 42 - ligne 48 colonne 2, ligne 3 - ligne 8	7,12,13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 263 (E-0938), 7 juin 1990 (1990-06-07) -& JP 02 081462 A (HITACHI LTD), 22 mars 1990 (1990-03-22) abrégé	12,13
A	US 3 424 890 A (RUYVEN LODEWIJK J VAN) 28 janvier 1969 (1969-01-28) colonne 3, ligne 9 - ligne 28	11
A	DE 297 23 309 U (DTS. GESELLSCHAFT ZUR FERTIGUNG VON DÜNN SCHICHT THERMOGENERATOR-SYSTEM) 22 octobre 1998 (1998-10-22) revendication 1	6

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No  
PCT/FR 02/00918

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0801428	A	15-10-1997	JP	9186368 A	15-07-1997
			EP	0801428 A1	15-10-1997
			US	5864087 A	26-01-1999
			WO	9716856 A1	09-05-1997
JP 02021675	A	24-01-1990	AUCUN		
JP 01300574	A	05-12-1989	AUCUN		
US 2694098	A	09-11-1954	AUCUN		
US 3740273	A	19-06-1973	CH	502677 A	31-01-1971
			CH	512809 A	15-09-1971
			AT	292089 B	15-07-1971
			BE	745120 A1	01-07-1970
			DE	2002197 A1	13-08-1970
			ES	376043 A1	16-04-1973
			FR	2030215 A5	30-10-1970
			GB	1290655 A	27-09-1972
			IL	33751 A	14-01-1974
			LU	60270 A1	01-04-1970
			NL	7001105 A	04-08-1970
JP 02081462	A	22-03-1990	AUCUN		
US 3424890	A	28-01-1969	NL	6413441 A	20-05-1966
			DE	1540991 A1	19-02-1970
			FR	1454374 A	23-12-1966
			GB	1051397 A	
			JP	48025816 B	01-08-1973
DE 29723309	U	10-09-1998	DE	29723309 U1	10-09-1998